

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-326032  
 (43)Date of publication of application : 12.11.2002

(51)Int.Cl. B01J 20/20  
 B01J 20/30  
 C01B 31/02

(21)Application number : 2002-020773 (71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY

CORP  
 NEC CORP  
 INST OF RESEARCH &  
 INNOVATION

(22)Date of filing : 29.01.2002

(72)Inventor : IJIMA SUMIO  
 YUDASAKA MASAKO  
 KOMI FUMIO  
 TAKAHASHI KUNIMITSU  
 KASUYA DAISUKE  
 KANEKO KATSUMI  
 MURATA KATSUYUKI

(30)Priority

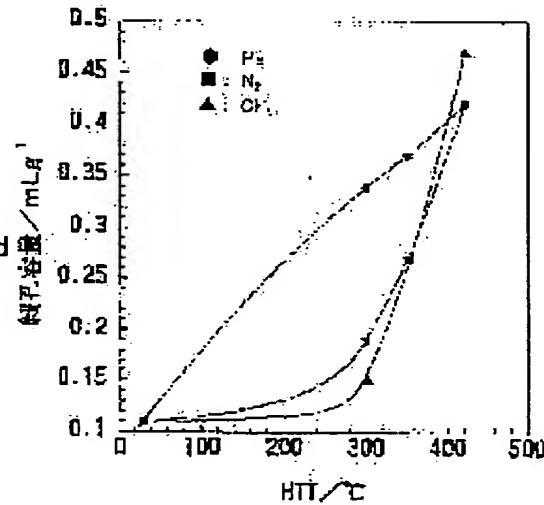
Priority number : 2001020452 Priority date : 29.01.2001 Priority country : JP

## (54) CARBON NANOHORN ADSORBENT AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a new carbon nanohorn adsorbent which does not require a high temperature treatment, is light in weight and chemically stable and can selectively adsorb a molecule by its molecular sieve effect and to provide a method for producing the adsorbent.

**SOLUTION:** The carbon nanohorn adsorbent comprises an aggregate of monolayer carbon nanohorns and pores of a controlled diameter have been made in the walls and tips of the monolayer carbon nanohorns.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of

[rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-326032  
(P2002-326032A)

(43)公開日 平成14年11月12日(2002.11.12)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
B 01 J 20/20		B 01 J 20/20	A 4 G 0 4 6
20/30		20/30	4 G 0 6 6
C 01 B 31/02	1 0 1	C 01 B 31/02	1 0 1 F

審査請求 未請求 請求項の数11 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願2002-20773(P2002-20773)
(22)出願日	平成14年1月29日(2002.1.29)
(31)優先権主張番号	特願2001-20452(P2001-20452)
(32)優先日	平成13年1月29日(2001.1.29)
(33)優先権主張国	日本 (JP)

(71)出願人	396020800 科学技術振興事業団 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(71)出願人	000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号
(71)出願人	000173647 財団法人産業創造研究所 東京都文京区湯島1丁目6番8号
(72)発明者	飯島 澄男 愛知県名古屋市天白区平針1-1110-402
(74)代理人	100093230 弁理士 西澤 利夫

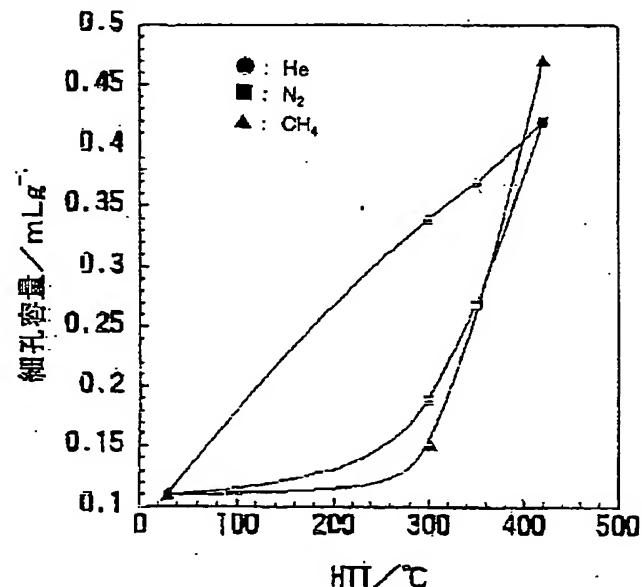
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カーボンナノホーン吸着材とその製造方法

(57)【要約】

【課題】 高温処理が不要であり、軽量で化学的に安定であって、分子ふるい効果により分子を選択吸着することができる新しいカーボンナノホーン吸着材とその製造方法を提供する。

【解決手段】 単層カーボンナノホーン集合体からなる吸着材であって、単層カーボンナノホーンの壁部および先端部に細孔が径を制御されて開口されているカーボンナノホーン吸着材とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 単層カーボンナノホーン集合体からなる吸着材であって、単層カーボンナノホーンの壁部および先端部に細孔が径を制御されて開口されていることを特徴とするカーボンナノホーン吸着材。

【請求項2】 細孔径が0.1～3nmの間で制御されていることを特徴とする請求項1記載のカーボンナノホーン吸着材。

【請求項3】 細孔径が0.26～0.525nmの範囲内に制御されていることを特徴とする請求項1または2記載のカーボンナノホーン吸着材。

【請求項4】 細孔径が0.525～0.92nmの範囲内に制御されていることを特徴とする請求項1または2記載のカーボンナノホーン吸着材。

【請求項5】 細孔径が0.92nm以上に制御されていることを特徴とする請求項1または2記載のカーボンナノホーン吸着材。

【請求項6】 単層カーボンナノホーン集合体を酸化条件を制御して酸化処理することで、単層カーボンナノホーンの壁部および先端部に径を制御して細孔を開口することを特徴とするカーボンナノホーン吸着材の製造方法。

【請求項7】 酸化処理条件を、酸素圧力0～760Torr、処理温度250～700°C、処理時間0～120分の範囲で制御することを特徴とする請求項6記載のカーボンナノホーン吸着材の製造方法。

【請求項8】 酸化処理条件を、酸素圧力760Torr、処理温度300°Cに制御することを特徴とする請求項6または7記載のカーボンナノホーン吸着材の製造方法。

【請求項9】 酸化処理条件を、酸素圧力760Torr、処理温度350°Cに制御することを特徴とする請求項6または7記載のカーボンナノホーン吸着材の製造方法。

【請求項10】 酸化処理条件を、酸素圧力760Torr、処理温度420°Cに制御することを特徴とする請求項6または7記載のカーボンナノホーン吸着材の製造方法。

【請求項11】 酸化処理が、酸化作用を有する酸溶液中の加熱であることを特徴とする請求項6記載のカーボンナノホーン吸着材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この出願の発明は、カーボンナノホーン吸着材とその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、軽量で化学的に安定であって、分子ふるい効果により分子を選択吸着することができる新しいカーボンナノホーン吸着材と、高温での処理が不要なその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】従来より一般に広く使用されている炭素質吸着材には、後ろの頁の表2に示したように、活性炭、活性繊維、高比表面積活性炭等があり、これらの炭素質吸着材に形成されている細孔の形状は、2枚のスラブに挟まれてなる空間（以下、スリット型とする）であって、そのサイズは広い範囲に分布している。そのため、使用的目的に合わせて、熱分解法、賦活法、CVD法、熱修飾法等の方法により、細孔の形状および細孔径分布を制御するようしている。しかし、これらの制御法はいずれも600°C以上の高温での処理が必要であり、たとえばガス賦活法においては、水蒸気、二酸化炭素、空気等を用いて750～1100°Cの高温で処理するようしている。しかも、これらのいずれの方法を用いても、分子サイズレベルで細孔分布を制御することは困難であった。

【0003】したがって、従来の炭素質吸着材において分子ふるい効果を発現させることは難しく、たとえば分子レベルでの分離を行う場合には、炭素質吸着材の細孔径による分離ではなく、被吸着分子の種類による吸着速度の差を利用して行っている。

【0004】一方、炭素質吸着材以外の吸着材で、分子サイズ程度の細孔を有し、分子ふるい効果を持つ吸着材としては、ゼオライトが知られている。しかしながら、ゼオライトは、強酸および強アルカリで変質してしまうため化学的安定性に乏しく、しかも密度が高くて重いという欠点がある。

【0005】そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、軽量で化学的に安定であって、分子ふるい効果により分子を選択吸着することができる新しいカーボンナノホーン吸着材と、高温での処理を必要としないその製造方法を提供することを課題としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】そこで、この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、以下の通りの発明を提供する。

【0007】すなわち、まず第1には、この出願の発明は、単層カーボンナノホーン集合体からなる吸着材であって、単層カーボンナノホーンの壁部および先端部に細孔が径を制御されて開口されていることを特徴とするカーボンナノホーン吸着材を提供する。そして、この出願の発明は、上記の発明について、第2には、細孔径が0.1～3nmの間で制御されていることを特徴とするカーボンナノホーン吸着材を、第3には、細孔径が0.26～0.525nmの範囲内に制御されていることを特徴とするカーボンナノホーン吸着材を、第4には、細孔径が0.525～0.92nmの範囲内に制御されていることを特徴とするカーボンナノホーン吸着材を、第5には、細孔径が0.92nm以上に制御されていることを特徴とするカーボンナノホーン吸着材を提供する。

【0008】また、この出願の発明は、第6には、単層カーボンナノホーン集合体を酸化条件を制御して酸化処理することで、単層カーボンナノホーンの壁部および先端部に径を制御して細孔を開口することを特徴とするカーボンナノホーン吸着材の製造方法を提供する。さらにこの出願の発明は、上記発明の方法において、第7には、酸化処理条件を、酸素圧力0～760 Torr、処理温度250～700°C、処理時間0～120分の範囲で制御することを特徴とするカーボンナノホーン吸着材の製造方法を、第8には、酸化処理条件を、酸素圧力760 Torr、処理温度300°Cに制御することを特徴とするカーボンナノホーン吸着材の製造方法を、第9には、酸化処理条件を、酸素圧力760 Torr、処理温度350°Cに制御することを特徴とするカーボンナノホーン吸着材の製造方法を、第10には、酸化処理条件を、酸素圧力760 Torr、処理温度420°Cに制御することを特徴とするカーボンナノホーン吸着材の製造方法を、さらに第11には、酸化処理が、酸化作用を有する酸溶液中での加熱であることを特徴とするカーボンナノホーン吸着材の製造方法を提供する。

## 【0009】

【発明の実施の形態】この出願の発明は、上記の通りの特徴を持つものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0010】この出願の発明者らは、複数の単層カーボンナノホーンが円錐部を外側にして集合してなるカーボンナノホーン集合体が一切の活性化処理無しで吸着機能を有することを見出し、吸着材等の新しい機能材として利用することを既に提案（特願2000-358362）している。このカーボンナノホーンは、管状の単層カーボンナノチューブの一端が円錐状となった形状を有し、その管状部は直径約2～3 nm程度、長さ30～50 nm程度である。公知のカーボンナノホーン吸着材においては、集合した各々の単層カーボンナノホーンの間に形成される、原子サイズ程度の断面積で長さが30～40 nm程度の縦長（シリンダー型）の間隙に被吸着物質を吸着させるようにしている。

【0011】そしてこの出願の発明が提供するカーボンナノホーン吸着材は、上記の公知のカーボンナノホーン吸着材において、それぞれの単層カーボンナノホーンの壁部および先端部に、細孔が径を制御されて開口されている。その細孔は、開口過程における条件により、径が0.1～3 nm程度の範囲で任意の大きさに制御可能であり、細孔径分布は均一に制御される。

【0012】従って、この出願の発明のカーボンナノホーン吸着材は、開口された細孔の径よりも被吸着物質の大きさが小さい場合には、被吸着物質を開口部よりカーボンナノホーン内部に取り込み吸着することができる。カーボンナノホーンの内部空間の全てに被吸着物が吸着されることで、極めて吸着容量の大きい吸着材が実現さ

れる。逆に、開口された細孔の径よりも被吸着物質が大きい場合には、被吸着物質はカーボンナノホーンの外部に吸着される。ここで、カーボンナノホーン内部の吸着容量と外部の吸着容量を比較すると内部吸着容量の方が大きいため、このカーボンナノホーン吸着材は、細孔径よりも小さい物質を多量に吸着することができる。

【0013】また、たとえば、細孔の径を制御して、それぞれ異なる径の細孔が開口されたカーボンナノホーン吸着材をいくつか組み合わせて使用することにより、所望の大きさの分子のみを吸着する吸着材、すなわち分子ふるいが実現される。実際には、これにより、所望の分子のみを選択的に吸着できる吸着材が得られることになる。

【0014】この出願の発明のカーボンナノホーン吸着材は、単層カーボンナノホーン集合体を酸化条件を制御して酸化処理することで得ることができる。

【0015】単層カーボンナノホーン集合体は、従来より知られている各種の方法で製造したものを使用することができる。例えば、室温、760 TorrのAr雰囲気中で、触媒無しのグラファイトをターゲットとしたCO<sub>2</sub>レーザーアブレーション法等の合成方法によって製造することができる。

【0016】酸化処理は、例えば、雰囲気、処理温度、処理時間等の処理条件を制御して加熱処理すること等が例示される。具体的には、例えば、酸化雰囲気下で加熱すること等が例示される。このような酸化処理における雰囲気は、乾燥酸化雰囲気であることが好ましい。雰囲気ガス中に水分が含まれている場合は昇温時の化学反応性が高められ、湿度の変化により処理温度を精密に制御することが困難となってしまうために好ましくない。乾燥酸化雰囲気は、たとえば、乾燥酸素ガスや酸素を20%程度含んだ乾燥窒素ガス（不活性ガス）等を使用することで実現できる。乾燥酸素ガスおよび乾燥不活性ガスは、各々の成分ガス中の水分を取り除いたものであり、たとえば、一般に各種の高純度ガスとして入手できるもの等を使用することができる。

【0017】雰囲気圧力は使用するガス種によっても異なるが、例えば、酸素分圧を0～760 torr程度の範囲で調節すること等が例示できる。処理温度については、250～700°C程度の範囲で、さらには250～600°C以下といった比較的低温の温度範囲で処理温度を制御することができる。このような酸化処理条件における処理時間は、0～120分程度の範囲で調整することができる。

【0018】以上の酸化処理の条件を様々に制御することによって、カーボンナノホーンの壁部および先端部に、0.1～3 nm程度の範囲で任意の大きさの細孔を開口することができる。この酸化処理条件による細孔の大きさの調整について具体的な例を示すと、たとえ

ば、酸化処理条件を、酸素圧力760 Torrとし、処理温度を300°C、350°C、420°Cに制御することで、それぞれ0.26~0.525 nm、0.525~0.92 nm、0.92 nm以上の大さの細孔を開口することができる。この場合の処理時間については、カーボンナノホーンの量等によっても変化するため、0~120分程度の範囲で調整することができる。なお、酸化処理は、この例のとおり上記の温度範囲内の一定の温度で保持する一段階処理であってもよいし、または、上記温度範囲内の複数の温度で保持する多段階処理や、上記温度範囲内で処理温度を随時変化させる処理方法等も考慮することができる。

【0019】さらには、上記の方法以外にも、硝酸や過酸化水素等の酸化作用を有する酸溶液中で单層カーボンナノホーン集合体を加熱することで酸化処理を施すなどしてもよい。

【0020】これによって得られるこの出願の発明のカーボンナノホーン吸着材は、グラファイトが構成単位であるため軽量で化学的に安定である。また、賦活処理等の高温処理を施さずに吸着能を備えるという従来より持ち合っていた特性に加えて、選択吸着特性や、高効率の分子ふるい機能なども有している。このことは、今まで知られていないカーボンナノホーン吸着材の新たな特性の発見と、化学工業をはじめとする広い分野で有用な新しい機能材料を提供するものとなる。

【0021】以下、添付した図面に沿って実施例を示し、この発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

#### 【0022】

【実施例】(実施例1) 室温、760 Torr、Ar雰囲気の反応チャンバー内で回転しているΦ30×50 mmのグラファイトターゲットに、波長10.6 μmのCO<sub>2</sub>レーザーをビーム径10 mmで照射し、生成物としてのカーボンナノホーンを収集フィルターから回収した。得られたカーボンナノホーンは、複数のカーボンナノチューブが管状部を中心側にし円錐部が角のように表面に突き出るような構成で集合した、直径70 nm程度の球状の单層カーボンナノホーン集合体であった。各々のカーボンナノホーンは、管状部の直径が約2~3 nmで、管状部の長さは30 nm程度であった。

【0023】このカーボンナノホーンに対して、酸素圧760 Torr、処理温度を300°C、350°C、420°Cの3通りとして、10分間の酸化処理を施した。未処理のカーボンナノホーンをNH0とし、処理後のカーボンナノホーンを処理温度ごとに、NH300、NH350、NH420として、比表面積、細孔容量、密度、閉孔容量、細孔形状、細孔径分布を調べた。その結果を表1に示した。

#### 【0024】

【表1】

カーボンナノホーン 吸着材	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	細孔容量 (ml/g)	密度 (g/ml)	閉孔容量 (ml/g)	細孔形状	細孔径分布
NH0	308	0.11	1.25	0.36	管状型	0.26nm未満
NH300	330	0.15	1.78	0.12		0.26~0.525nm
NH350	480	0.24	1.86	0.1		0.525~0.92nm
NH420	1006	0.47	2.05	0.05		0.92nm以上

【0025】表1において、比表面積は、77 Kにおける窒素吸着量の測定により得た値であり、細孔容量は、液体窒素密度を仮定して求めた値である。また、閉孔容量は高圧He浮力法により求めた密度と、閉孔の全くない炭素固体(グラファイト)の密度を比較して求めた値である。また、表2に、比較のために、従来の炭素質吸

着材である活性炭(\*1)、活性炭繊維(\*2)、高比表面積活性炭(\*3)についても、比表面積、細孔容量、密度、細孔形状、細孔径分布を示した。

#### 【0026】

【表2】

炭素質吸着材	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	細孔容量 (ml/g)	密度 (g/ml)	細孔形状	細孔径分布
和光純業活性炭 (公認スペック) <sup>*1</sup>	12000 (500~1000)	0.86	(1.8~2.1)	スリット型	ミクロ(2nm以下)~メソ孔 (2~50nm)まで広く分布
活性炭繊維 <sup>*2</sup>	900	0.34	1.91		0.75nm程度
高比表面積 活性炭 AX21 <sup>*3</sup>	2400	1.49	1.95		1.3nm程度 メソ孔も比較的多く分布

\*1 通常の活性炭とみなせるもの。比表面積は測定法が異なるために単純比較できないが、0内にカーボンナノホーンと同じ測定法で測定したときに得られる予想される値を記した。

\*2 活性炭繊維の中でも細孔径が小さく、比較的径が均一な細孔を有するもの。

\*3 最も大きな比表面積を有する活性炭の一つ。

【0027】表2における活性炭(\*1)は、最も一般的であるとみなせる活性炭である。その比表面積は公証スペックであって、測定法が異なるために単純比較できないが、( )内に表1と同じ測定法で得られると予想される数値を記した。活性炭繊維(\*2)は、各種の活性炭繊維の中でも細孔径が比較的小さくて均一であるとされているものである。高比表面積活性炭(\*3)は、最も大きな比表面積を有する活性炭の一つである。

【0028】表1より、処理温度を高くするにつれて、閉孔容積が減少して比表面積および細孔容積が増加しており、酸化処理を施すことでカーボンナノチューブに細孔が開口されることが示された。

(実施例2) 様々な直径の分子を用い、実施例1と同様のNH<sub>0</sub>, NH<sub>300</sub>, NH<sub>350</sub>, NH<sub>420</sub>の分子ふるい効果を調べた。

【0029】非吸着物質の分子としては、分子形状がほぼ球形であって、分子間にロンドン分散力のみが作用している、すなわち、優先的な分子間互作用がない分子であることから、He, Ar, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub>およびC<sub>60</sub>を選択した。これらの直径を、後の表3に示した。

【0030】これらの分子のうち、He, Ar, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>およびSF<sub>6</sub>について等温吸着試験を行い、その結果を図1および図2に示した。

【0031】図1は、He, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>の吸着量から算

出した細孔容量について示した図であり、酸化処理を行っていないNH<sub>0</sub>ほとんど分子を吸着しなかった。そして、たとえば、NH<sub>300</sub>は、Heの吸着量は多いがN<sub>2</sub>の吸着量が少なく、CH<sub>4</sub>の吸着量がさらに少ない。すなわち、ガス種により吸着能が異なることが確認された。また、処理温度が高くなるにつれて全てのガス種の吸着量は増加した。

【0032】図2(a)～(d)は、それぞれAr, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>およびSF<sub>6</sub>のカーボンナノホーンの内部への吸着に関する吸着等温線を示したものである。このカーボンナノホーンの内部に吸着された各分子の量は、カーボンナノホーン全体に吸着された分子の量から、開口のないカーボンナノホーン(NH<sub>0</sub>)に吸着された分子量を差し引いて得た値である。図中のマーカーは、丸がNH<sub>300</sub>、四角がNH<sub>350</sub>、三角がNH<sub>420</sub>についての値を示している。

【0033】以上の等温吸着のデータから、それぞれの分子が入ることができるカーボンナノホーン内部の細孔容積を算出し、表3に示した。なお細孔容積の算出には、吸収特性に線形性があるヘンリー型の等温吸着式を基にした。また、C<sub>60</sub>の細孔容積については、透過型電子顕微鏡(TEM)像から概算した値である。

【0034】

【表3】

treated temperature	closed pore	pore volume					
		He	Ar	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	SF <sub>6</sub>	C <sub>60</sub>
		0.260%	0.335	0.3632	0.3721	0.575	0.92
	(nm)	●	●	●	●	●	●
NH <sub>0</sub>	0.36	0	0	0	0	0	0
NH <sub>300</sub>	0.12	0.24	0.09	0.09	0.09	0	0
NH <sub>350</sub>	0.10	0.26	0.26	0.26	0.19	0.17	0
NH <sub>420</sub>	0.05	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31

【0035】表3より、NH<sub>300</sub>は、Heを内部に吸着しやすく、またAr, N<sub>2</sub>およびCH<sub>4</sub>を内部に吸着するものの、C<sub>60</sub>およびSF<sub>6</sub>を全く吸着しないことがわかった。また、300℃での酸化処理によりNH<sub>300</sub>に設けられた開口は、0.26～0.525 nmの範囲にあることが示された。

【0036】NH<sub>350</sub>は、C<sub>60</sub>を全く内部に吸着せず、He, Ar, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>およびSF<sub>6</sub>を内部に吸着することがわかった。すなわち、350℃での酸化処理によりNH<sub>350</sub>に設けられた開口は、0.525～0.92 nmの範囲にあることが示された。

【0037】さらにNH<sub>420</sub>は、He, Ar, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub>およびC<sub>60</sub>の全ての分子をその内部に吸着

できることがわかった。すなわち、420℃での酸化処理によりNH<sub>420</sub>に設けられた開口は、0.92 nmよりも大きいことが示された。

【0038】これらの結果から、カーボンナノホーン集合体の酸化処理温度を高くすることにより、カーボンナノホーン吸着材開口径を用意に制御できることが示された。そして、酸化処理の条件を制御することにより、開口径よりも小さい大きさの分子を選択的に吸着できることが分かった。すなわち、この出願の発明のカーボンナノホーン吸着材は、酸化処理条件を制御することで、所望の分子サイズの分子を選択的に吸できることがわかつた。また、カーボンナノホーン吸着材を組み合わせることで、分子ふるいを実現することが示された。

【0039】さらに、この出願の発明によると、700°C以下の酸化処理で、またこの実施例の場合は420°C以下という比較的低温の酸化処理で分子ふるいを実現することができる事が示された。また、nmオーダーの微細な分子ふるいを実現することができる。これは従来の分子ふるいでは実現できないものである。

【0040】この分子ふるい効果は人間の体内でのドラッグデリバリーに有用となる可能性がある。

【0041】もちろん、この発明は以上の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

【0042】

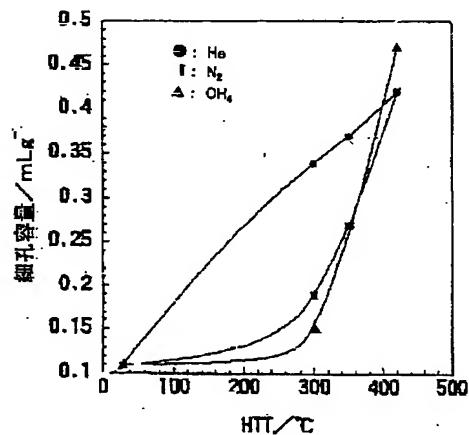
【発明の効果】以上詳しく述べた通り、この発明によって、高温処理が不要であり、軽量で化学的に安定であって、分子ふるい効果により分子を選択吸着することができる新しいカーボンナノホーン吸着材とその製造方法が提供される。

#### 【図面の簡単な説明】

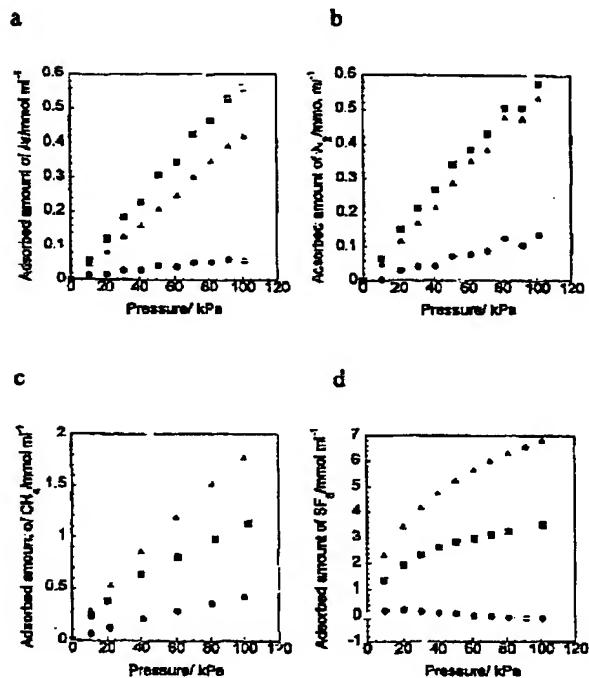
【図1】実施例におけるカーボンナノホーンの選択吸着特性を例示した図である。

【図2】a~dは、それぞれAr、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、SF<sub>6</sub>についてのカーボンナノホーンの等温吸着線を例示した図である。

【図1】



【図2】




---

#### フロントページの続き

(72)発明者 湯田坂 雅子

茨城県つくば市東光台2-8-3

(72)発明者 小海 文夫

茨城県つくば市梅園2-14-27

(72)発明者 高橋 邦充

千葉県野田市七光台344-1 ファミール  
野田514

(72)発明者 稲屋 大介

千葉県柏市明原1-7-25-903

(72)発明者 金子 克美

千葉県市原市青葉台6-25-1

(72)発明者 村田 克之

千葉県船橋市宮本8-33-24-102

F ターム(参考) 4G046 CA00 CB05 CC02 CC03

4G066 AA04B BA23 FA11 FA17

FA21 FA33 FA34 FA35